

BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

[®] DE 37 44 680 A 1

Offenl gungsschrift

(51) Int. Cl.5: C 06 B 25/34 C 06 D 5/00



DEUTSCHES PATENTAMT Aktenzeichen:

P 37 44 680.0

Anmeldetag:

2. 7.87 Offenlegungstag: 28.11.91

30 Unionspriorität: 33 33 31

04.07.86 GB 8616322

(71) Anmelder:

Royal Ordnance plc, London, GB

(74) Vertreter:

Schroeter, H., Dipl.-Phys.; Fleuchaus, L., Dipl.-Ing.; Lehmann, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München (72) Erfinder:

Holt, Ronald Benjamin, Waltham Abbey, Essex, GB; Phillips, John Charles Martin, Bishops Stortford, GB

(54) Energiereiche Materialien

Energiereiche Zusammensetzung mit den folgenden Komponenten in den folgenden relativen Anteilen: Komponente A: 5 bis 25 Gewichtsprozent eines polymeren Binders,

Komponente B: 65 bis 90 Gewichtsprozent eines hochenergiereichen Füllers, der mindestens eine heteroalizyklische Nitraminverbindung aufweist, und

Komponente C: 1 bis 15 Gewichtsprozent eines Plastifizierers, der mindestens eine nitroaromatische Verbindung

wobei sich die Gewichtsprozentanteile der Komponenten A, B und C zu 100% addieren.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft energiereiche Materialien, insbesondere polymergebundene Sprengstoffe und Geschoßtreibmittel sowie hierfür geeignete Zusammensetzungen.

Geschoßtreibmittel sind viele Jahre lang aus Zusammensetzungen hergestellt worden, die Mischungen aus Nitrozellulose und Nitroglycerin enthalten und daher als zweibasige Materialien bekannt sind. In manchen Fällen werden zusätzliche energiereiche Bestandteile wie beispielsweise Picrit zugefügt und diese Treibmittel sind als dreibasige Zusammensetzungen bekannt. Für Hochenergieanwendungen, beispielsweise zum Abschießen von durch ihre kinetische Energie wirkenden Geschossen aus Panzerkanonen, sind bei zwei- und dreibasigen Zusammensetzungen auch hochenergiereiche Komponenten wie beispielsweise Nitramine zugegeben worden.

Zwei- und dreibasige Zusammensetzungen, insbesondere für Hochenergieanwendungen, haben den Nachteil, daß sie in hohem Maße gegen ungewollte Zündung empfindlich sind, wenn sie in einer ungünstigen Umgebung durch ein energiereiches Geschoß getroffen werden, beispielsweise durch ein Hohlladungsgeschoß.

Neuere Versuche zur Bewältigung des Problems der Zündempfindlichkeit richten sich auf die Entwicklung von Zusammensetzungen, die eigentlich keine zweibasigen oder dreibasigen Systeme sind. Obwohl solche Systeme eine geringere Empfindlichkeit ergeben können, wird dies allgemein auf Kosten der Treibenergie erreicht.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbesserte unempfindliche energiereiche Materialien zu schaffen, insbesondere kunststoffgebundene Sprengstoffe und Geschoßtreibmittelzusammensetzungen für Anwendungsfälle, bei denen eine geringe Zündempfindlichkeit verlangt wird.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine energiereiche Zusammensetzung vorgesehen, welche die folgenden Bestandteile in den folgenden relativen Anteilen enthält:

Komponente A: 5 bis 25 Gewichtsprozent eines polymeren Binders,

Komponente B: 65 bis 90 Gewichtsprozent eines hochenergiereichen Füllstoffs, der mindestens eine heteroalizyklische Nitraminverbindung enthält, und

Komponente C: 1 bis 15 Gewichtsprozent eines Plastifizierungsmittels, das mindestens eine nitroaromatische Verbindung enthält,

wobei sich die Gewichtsprozentsätze der Komponenten A, B und C zu 100 % addieren.

In Zusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung bringt im wesentlichen die Komponente B die Hochenergietauglichkeit der Zusammensetzung (obwohl die Komponente C und gegebenenfalls auch die Komponente A einen kleinen Beitrag hierzu leistet), die Komponente B stellt die erforderlichen strukturellen Bindereigenschaften her und die Komponente C ergibt Verarbeitbarkeit, so daß sich zusammen mit den Komponenten A und B Gemische herstellen und diese sich zu einem geeigneten teigartigen Material durcharbeiten lassen, das zur Herstellung geeigneter Produkte, beispielsweise Treibmittel, gepreßt oder extrudiert werden kann. Die gegenseitige Kombination dieser Komponenten ist in Zusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung wegen der unerwarteten Eigenschaften besonders gewählt, die eine solche Kombination wie nachstehend ergibt.

Wir haben herausgefunden, daß Zusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung in geeigneter Weise verarbeitet werden können, um energiereiche Materialien herzustellen, beispielsweise zur Verwendung als Treibmittel, die unerwartet und vorteilhafterweise ein besseres Empfindlichkeitsverhalten zeigen können, aber ohne eine entsprechende, mit einer solchen Verbesserung normalerweise verbundenen Abnahme der verfügbaren Energie.

Beispielsweise weisen Treibmittelzusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung im allgemeinen eine hohe Zündtemperatur auf und besitzen außerdem die vorteilhaften Eigenschaften verhältnismäßig niedriger Flammentemperaturen für den damit verbundenen Energiepegel, wodurch sich die Möglichkeit verringerter Rohrerosion und auch einer verhältnismäßig niedrigen Abbrandgeschwindigkeit ergibt, wobei die letztere Eigenschaft vorteilhafterweise die Herstellung von Treibmitteln mit kleinen Schichtgrößen erlaubt, wie unten beschrieben. Die Zusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung können deshalb eine Kombination von Eigenschaften haben, die zur Herstellung von Treibmitteln für Anwendungsfälle mit geforderter niedriger Empfindlichkeit besonders geeignet sind.

Vorzugsweise macht die Komponente A 10 bis 25 Gewichtsprozent, die Komponente B 70 bis 90 Gewichtsprozent und die Komponente C 3 bis 12 Gewichtsprozent der Zusammensetzung aus.

Die Komponente C enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, die bei einer Temperatur unter 100°C schmelzen und wünschenswerterweise bei Raumtemperatur (20°C) flüssig sind. Vorzugsweise ist die bzw. jede Nitroverbindung der Komponente C eine monozyklische nitroaromatische Verbindung; sie kann eine Mono-Nitroverbindung sein, ist aber vorzugsweise eine Di- oder Tri-Nitroverbindung oder ein Gemisch hiervon

Besonders geeignet als Verbindungen zur Verwendung in oder als Komponente C sind Di- und Tri-Nitrobenzene oder Alkyl- oder Alkoxybenzene, die gegebenenfalls Substituentengruppen im aromatischen Ring oder in den Alkyl- oder Alkoxygruppen haben. Beispielsweise kann die Verbindung ein Dioder Tri-Nitroderivat eines gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkoxybenzens sein, das 1 bis 3 gegebenenfalls substituierte Alkyl- und/oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten. Die Verbindung kann beispielsweise ein Di- oder Tri-Nitroderivat eines gegebenenfalls substituierten Toluens, Äthylbenzens, Propylbenzens. Butylbenzens, Xylens, Methyläthylbenzens, Diäthylbenzens oder Mesitylens oder eine der anderen Familien sein, zuwelchen die unten aufgelisteten Verbindungen gehören.

Als mögliche Substituenten für den aromatischen Ring zusätzlich zu Nitrogruppen und Alkyl- oder Alkoxygruppen, falls in den genannten nitroaromatischen Verbindungen der Komponente C vorhanden, kommen

vorzugsweise aus OH, SH, N₃, NR₁R₂, COOR₃ oder OOCR₄ ausgewählte Gruppen außer Halogenen in Betracht, wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ jeweils unabhängig voneinander H oder ein einfaches Alkyl oder Alkoxy (mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) oder Phenyl sind.

Die Komponente C kann beispielsweise eine oder mehrere der folgenden bekannten Verbindungen aufweisen:

| Verbindung Nr. | Name - | Schmelzpunk (°C) |
|-------------------|--|---------------------|
| 1 | 1-Amino-2,4-dimethyl-3-nitrobenzen | - 81 – 82 |
| 2 | 1-Amino-3,4-dimethyl-2-nitrobenzen | 65 – 66 |
| 3 | 1-Amino-3,5-dimethyl-2-nitrobenzen | 56 |
| 4 | 2-Amino-1,3-dimethyl-4-nitrobenzen | 81 — 82 |
| 5 | 2-Amino-1,5-dimethyl-3-nitrobenzen | 76 |
| 6 | 5-Amino-1,2-dimethyl-3-nitrobenzen | 74 – 7 5 |
| 7 | 1-Amino-2-methoxy-3-nitrobenzen | 67 |
| 8 | 1,3-Dihydroxy-2-nitrobenzen | 87 - 88 |
| 9 | 1,2-Dimethoxy-3-nitrobenzen | 64 — 65 |
| 10 | 1,2-Dimethoxy-4-nitrobenzen | 98 |
| 11 | 1,3-Dimethoxy-2-nitrobenzen | 89 |
| 12 | 1,4-Dimethoxy-2-nitrobenzen | 72-73 |
| 13 | 2,4-Dimethoxy-1-nitrobenzen | 76 <i>—</i> 77 |
| 14 | 1,2-Dimethyl-3,4-dinitrobenzen | 82 |
| 15 | 1,2-Dimethyl-3,5-dinitrobenzen | 77 |
| 16 | 1,3-Dimethyl-2,5-dinitrobenzen | 101 |
| 17 | 1,4-Dimethyl-2,3-Dinitrobenzen | 93 |
| 18 | 2,3-Dimethyl-1,4-Dinitrobenzen | 89 - 90 |
| 19 | 1,2-Dimethyl-4-hydroxy-5-nitrobenzen | 87 |
| 20 | 1,3-Dimethyl-2-hydroxy-4-nitrobenzen | 99 — 100 |
| 21 | 1,4-Dimethyl-2-hydroxy-3-nitrobenzen | 34 — 35 |
| 22 | 1,5-Dimethyl-2-hydroxy-3-nitrobenzen | 73 |
| 23 | 1,5-Dimethyl-3-hydroxy-2-nitrobenzen | 66 – 66,5 |
| 24 | 2,5-Dimethyl-1-hydroxy-3-nitrobenzen | 91 |
| 25 | 1,2-Dimethyl-3-nitrobenzen | 15 |
| 26 | 1,2-Dimethyl-4-nitrobenzen | 30 – 31 |
| 27 | 1,3-Dimethyl-2-nitrobenzen | 13 |
| 28 | 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzen | 75 |
| 29 | 1.4-Dimethyl-2-nitrobenzen | _ |
| 30 | 2,4-Dimethyl-1-nitrobenzen | 9 . |
| 31 | 1,3-Dinitrobenzen | 90 |
| 32 | 1,3-Dinitro-2-äthoxybenzen | 59,5 — 60,5 |
| 33 | 1,3-Dinitro-5-äthoxybenzen | 97,5 |
| 34 | 1,4-Dinitro-2-äthoxybenzen | 96 – 98 |
| 35 | 2,4,Dinitro-1-äthoxybenzen | 86 — 87 |
| 36 | 1,3-Dinitro-5-iospropyl-4-hydroxy-6-Methylbenzen | 5 5,5 |
| 37 | 1,2-Dinitro-4-methoxybenzen | 71 |
| 38 | 1,3-Dinitro-5-Methoxybenzen | 205,5 |
| 39 | 1,4-Dinitro-2-Methoxybenzen | 97 |
| 40 | 2,4-Dinitro-1-Methoxybenzen | 94,5—95,5 |
| 41 | 2,4-Dinitro-1,3,5-trimethyl-benzen | 86 |
| 42 | 1-Äthoxy-2-nitrobenzen | 2 |
| 43 | 1-Äthoxy-4-nitrobenzen | 60 |
| 44 | 1-Äthyl-2-nitrobenzen | -23 |
| 45 | 1-Äthyl-3-nitrobenzen | |
| 46 | 1-Äthyl-4-nitrobenzen | – 12 |
| 47 | 1-Isobutoxy-2-nitrobenzen | (ÖI) |
| 48 | 4-Isopropyl-1-methyl-2-nitrobenzen | _ |
| 49 | 1-Isopropyl-2-nitrobenzen | _ |
| 50 | 1-Isopropyl-4-nitrobenzen | - |
| 51 | 1-Mercapto-2-nitrobenzen | 58,5 |
| 52 | 1-Mercapto-4-nitrobenzen | 79 |
| 53 | 1-Methoxy-2-nitrobenzen | 10 |
| 54 | 1-Methoxy-3-nitrobenzen | 38-39 |
| 55 | 1-Methoxy-4-nitrobenzen | 54 |
| 56 | 2-Methoxy-1,3,5-trinitrobenzen | 69 |
| 57 | Nitrobenzen | 5.7 |
| 58 | 1-Nitro-2-triazobenzen | 53 – 5 5 |
| 59 | 1-Nitro-3-triazobenzen | - 56 |
| 60 | 1-Nitro-4-triazobenzen | 75 |
| 61 | 1-Nitro-2,3,5-trimethylbenzen | 20 - |
| 62 | 1-Nitro-2.4,5-trimethylbenzen | 71 |
| | 2-Nitro-1,3,5-trimethylbenzen | 44 |

| Verbindung Nr. | Name | Schmelzpunkt (°C) | |
|-------------------|--------------------------------|----------------------|----|
| 64 | 1,2,4-Trinitrobenzen | 61-62 | 5 |
| 65 | 1,3,5-Trinitrobenzen | - | • |
| 66 | N-(2-nitrophenyl)-benzamid | 98 | |
| 67 | 2-Nitrophenylbenzoat | 85 | |
| 68 | 3-Nitrophenylbenzoat | 71-72 | |
| 69 | 4-Nitrophenylbenzoat | 94 – 95 | 10 |
| 70 | 2,4-Dinitrotoluen | 71 | |
| 71 | 2,5-Dinitrotoluen | 53 | |
| 72 | 2,6-Dinitrotoluen | 66 | |
| 73 | 3,4-Dinitrotoluen | 58 | |
| 74 | 2,4-Dinitro-6-hydroxytoluen | 86 | 15 |
| 75 | 3,5-Dinitro-4-hydroxytoluen | 85 | |
| 76 | 2-Hydroxy-3,4,5-trinitrotoluen | 102 | |
| 77 | 3-Hydroxy-2,4,6-trinitrotoluen | 109-110 | |
| 78 | 2,4,6-Trinitrotoluen | 82 | |
| | | | 20 |

Vorzugsweise enthalten mindestens 50 Gewichtsprozent der Komponente C ein oder mehrere alkylsubstituierte monozyklische Dinitrobenzene, die beispielsweise aus Dinitrotoluenen, Dinitroäthylbenzenen und Dinitropropylbenzenen ausgewählt sind.

Es hat sich gezeigt, daß nitroaromatische Verbindungen, wie oben beschrieben, energiereiche Plastifizierer ergeben, die mit energiereichen Nitramin-Füllstoffen verträglich und in hohem Maße zur Verwendung bei der Verarbeitung von Gemischen solcher Füllstoffe mit polymeren Bindern geeignet sind. Vorzugsweise hat der nitroaromatische Plastifizierer eine Zündtempratur von mehr als 200°C.

Nitroaromatische Verbindungen, wie sie oben beschrieben sind, sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Beispielsweise zur Herstellung von Nitroderivaten von Alkylbenzenen wird das entsprechende Alkylbenzen mit konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure bei einer Temperatur von weniger als 40°C behandelt. Wenn das erhaltene Produkt ein Gemisch aus Nitroverbindungen ist, beispielsweise Dinitro- und Trinitroderivate enthält, kann ein solches Gemisch selbst zur Verwendung in der oder als Komponente C geeignet sein.

Obwohl die Komponente C wünschenswerterweise eine oder mehrere monozyklische nitroaromatische Verbindungen enthält, so daß beispielsweise die monozyklischen Nitroverbindungen mindestens 50 Gewichtsprozent der Komponente C bilden, und sie kann außerdem eine oder mehrere nitroaromatische Verbindungen mit mehr als einem aromatischen Ring enthalten, beispielsweise eine oder mehr der oben aufgelisteten 2-Ring-Ester oder eine oder mehrere Nitroderivate von Biphenyl, Naphtalin, Diphenylmethan, Bibenzyl oder Stilben, vorzugsweise mit zwei oder drei Nitrogruppen in jedem Ring. Ein Beispiel ist 2, 2', 4, 4', 6, 6'-Hexanitrostilben.

Obwohl die Komponente C vorzugsweise vollständig aus nitroaromatischen Verbindungen besteht, wie oben beschrieben, kann sie auch andere energiereiche und nicht energiereiche Plastifizierer als mögliche Additive enthalten. Beispielsweise kann die Komponente C zusätzlich ein Quantum eines oder mehrerer bekannter energiereicher Plastifizierer enthalten, wie beispielsweise GAP (Glycidylazid-Polymer), BDNPA/F (Bis2,2-dinitropropylacetal/formal), Dimethylmethylen-dinitroamin, Bis(2,2-dinitropropyl)formal, Bis(2,2-trinitroäthyl) formal, Bis(2-fluor-2,2-dinitroäthyl)formal, Diäthylenglycoldinitrate, Glycerol-trinitrat, Glycol-trinitrat, Triäthylenglycol-dinitrat, Tetraäthylenglycol-dinitrat, Trimethyloläthan-trinitrat, Butantriol-trinitrat oder 1,2,4-Butantriol-trinitrat. Alternativ dazu oder zusätzlich kann die Komponente C einen oder mehrere bekannte nichtenergiereiche Plastifizierer enthalten, wie beispielsweise Dialkylester der Fett- oder Phthalsäure, z. B. Dibutyphthalat, oder Diäthylphthalat, Triacetin, Tricresylphosphat, Polyalkylenglycole und ihre Alkylätherderivate, beispielsweise Polyäthylenglycol, Polypropylenglycol und Diäthylenglycolbutyläther. Vorzugsweise bestehen jedoch mindestens 50 Gewichtsprozent, wünschenswerterweise mindestens 75 Gewichtsprozent der Komponente C aus einer oder mehreren nitroaromatischen Verbindungen.

Bei der Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung kann die Komponente A irgendein geeigneter Polymerbinder sein. Sie kann ein inertes Bindermaterial enthalten, ein energiereiches Bindermaterial oder eine Mischung aus inerten und energiereichen Bindermaterialien. Allgemein bedeutet jedoch eine Erhöhung der energiereichen Natur des Binders auch eine Erhöhung der Empfindlichkeit und Explosivität des daraus hergestellten energiereichen Materials. Bei Verwendung energiereicher Binder sind diese deshalb wünschenswerterweise nicht in hohem Maße energiereich. Wenn beispielsweise der Binder eine Mischung aus inerten und energiereichen Materialien darstellt, bildet das inerte Material vorzugsweise mindestens 50 Gewichtsprozent des Binders.

Beispiele geeigneter inerter oder nichtenergiereicher Bindermaterialien sind Zellulosematerialien wie beispielsweise Ester, z. B. Zelluloseacetat, Zelluloseacetatbutyrat, Polyurethane, Polyester, Polybutadiene, Polyäthylene, Polyvinylacetat und Mischungen und/oder Copolymere davon.

Beispiele von geeigneten energiereichen Bindermaterialien sind Nitrozellulose, Polyvinylnitrat, Nitroäthylen. Nitroallylacetat, Nitroäthylacrylat, Nitroäthylmethacrylat, Trinitroäthylacrylat, Dinitropropylacrylat, C-Nitropolystyrene und seine Derivate, Polyurethane mit aliphatischen C- und N-Nitrogruppen, aus Dinitrocarboxylsäuren und Dinitrodiolen hergestellte Polyester.

Wir bevorzugen für die Komponente A Zellulosematerialien mit 0 bis 60 Gewichtsprozent Nitrozellulose, z. B. mit 12 bis 14 Gewichtsprozent N, und 100 bis 40 Gewichtsprozent von inertem Zelluloseester, z. B. Zelluloseacetat oder Zelluloseacetat butyrat.

Vorzugsweise ist die Komponente B ein festes granuliertes oder pulveriges Material, das gleichförmig in die 5 Komponente A eingebracht werden kann.

Vorzugsweise bestehen mindestens 75 Gewichtsprozent, wünschenswerterweise mindestens 90 Gewichtsprozent der Komponente B aus einer oder mehreren heteroalizyklischen Nitraminverbindungen. Nitraminverbindungen sind solche mit mindestens einer N-NO₂-Gruppe. Heteroalizyklische Nitramine weisen einen Ring auf, der N-NO₂-Gruppen enthält. Ein solcher Ring bzw. solche Ringe können beispielsweise von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und von 2 bis 10 Ringstickstoffatome enthalten. Beispiele von bevorzugten heteroalizyklischen Nitraminen sind RDX (Zyklo-1,3,5-trimethylen-2,4,6-trinitramin, Zyclonit oder Hexagen). HMX (Zyklo-1,3,5-tetramethylen-2,4,6,8-tetranitramin, Octogen) or TATND (Tetranitro-tetraminodecalin) und Gemische davon.

Vorzugsweise enthält die Komponente B 50 bis 100 Gewichtsprozent RDX. Für Treibmittel enthält die Zusammensetzung wünschenswerterweise 70 bis 80 Gewichtsprozent RDX.

Zu den Nitraminen der Komponente B können auch noch andere hochenergiereiche Füllstoffmaterialien zugefügt werden, wobei die Nichtnitraminkomponenten bis zu 25 Gewichtsprozent der Komponente A ausmachen können. Beispiele geeigneter bekannter hochenergiereicher Materialien sind Picrit (Nitroguanidin), TAGN, aromatische Nitramine wie beispielsweise Tetryl, Äthylendinitramin und Nitratester wie beispielsweise Nitroglycerin (Glycerol-Trinitrat), Butantriol-Trinitrat oder Pentaerythrital-Tetranitrat.

Zu den Zusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung mit den Komponenten A, B und C, wie oben erläutert, können noch verschiedene bekannte Additive zugegeben werden. Vorzugsweise beträgt der Additivanteil nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, wünschenswerterweise weniger als 5 Gewichtsprozent des kombinierten Gemisches, wenn daraus ein Treibmittel hergestellt wird.

Das Additiv kann beispielsweise einen oder mehrere Stabilisatoren enthalten, z. B. Carbamit oder PNMA (Paranitromethylmethoxyanilin), und/oder einen oder mehrere ballistische Modifikatoren, z. B. Ruß oder Bleisalze, und/oder einen oder mehrere Flammenunterdrücker, z. B. ein oder mehrere Natrium- oder Kaliumsalze, z. B. Natrium- oder Kaliumsulfat oder -bicarbonat.

Bevorzugte Zusammensetzungen nach der Erfindung zur Verwendung als Geschoßtreibmittel enthalten:

Nitrozellulose

Zelluloseacetat-Butyrat

RDX

30

40

nitroaromatischer Plastifizierer

Carbamit-Stabilisator

8 bis 10 Gewichtsprozent

6 bis 12 Gewichtsprozent

70 bis 80 Gewichtsprozent

5 bis 10 Gewichtsprozent

1 Gewichtsprozent

In dieser Zusammensetzung ist der nitroaromatische Plastifizierer vorzugsweise aus einem der folgenden Stoffe ausgewählt:

(a) einem Gemisch aus Dinitroäthylbenzen und

Trinitroathylbenzen, das enthält:

Dinitroäthylbenzen

50 bis 64 Gewichtsprozent 36 bis 50 Gewichtsprozent,

Trinitroäthylbenzen

(b) 2,3-Dinitrotoluen,

(c) 4,6-Dinitro-o-cresol,

(d) 2,4-Dinitro-m-xylene.

Zusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung können durch in Fachkreisen an sich bekannte Verfahren zu Produkten wie beispielsweise Treibmitteln verarbeitet werden. Der die Komponente C enthaltende Plastifizierer wird zugegeben und von dem Polymer der Komponente A absorbiert, um den Polymer aufzuquellen und zu erweichen. Wenn die Komponente C einen Feststoff enthält, kann er geschmolzen und dann zur Komponente A zugegeben oder in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Aceton oder Äthylacetat beigegeben werden. Die Komponente B, die vorzugsweise in einer Paste mit einem organischen Lösungsmittel vorliegt, wird mit einem Gemisch der Komponenten A und C in einem geeigneten Kneter gemischt, um eine homogene Zusammensetzung herzustellen. Gegebenenfalls wird die hergestellte Zusammensetzung gepreßt oder in Form eines teigartigen Materials durch geeignet geformte Extrusionsdüsen extrudiert. Die Extrusion kann unter Verwendung einer Extrusionsmaschine mit gemeinsam umlaufenden Tandemschnecken ausgeführt werden.

Das durch die Extrusion von Zusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung erhaltene Produkt läßt sich in irgendeiner geeigneten Form gewinnen. Wenn beispielsweise das Produkt ein Geschoßtreibmittel ist, kann es in Form von Stäbchen oder Granulat bekannter Form gewonnen werden. Stäbchen werden gewöhnlich dadurch gebildet, daß durch geeignete Düsen, die ein längsgeschnitztes Profil ergeben, extrudierte Stäbe oder Fasern auf geeignete Länge geschnitten werden. Granulat wird gewöhnlich ähnlich durch Schneiden von durch Extrusion erhaltenen Stäben oder Fasern auf viel kürzere Längen hergestellt. Normalerweise hat solches Granulat kleine Löcher, beispielsweise sieben längsverlaufende Durchgangslöcher zur Bereitstellung geeigneter Verbrennungsoberflächen.

Ein wichtiges Merkmal gewisser Treibmittelprodukte ist die Schichtgröße der Produktform bzw. -konfiguration. Dieser auf dem Fachgebiet der Treibmittel allgemein bekannte Parameter ist die minimale Dicke des von seiner einen Oberfläche zur anderen Oberfläche durchzubrennenden Treibmittels. Beispielsweise bei einem Treibmittelprodukt mit einfacher Rohrform ist die Schichtdicke die Wanddicke des Querschnittsringes des Rohres von außen nach innen. Schichtgrößen von Treibmittelprodukten mit Zusammensetzungen nach der Erfindung können je nach der spezifischen Anwendung über einen weiten Bereich variieren, z. B. von 0,5 mm bis 4,0 mm, obwohl die wünschenswerteren Schichtgrößen am unteren Ende dieses Bereiches, z. B. von 0,5 mm bis 2,00 mm, im allgemeinen für die meisten Anwendungsfälle geeignet sind, weil die Zusammensetzungen im allgemeinen eine niedrige Abbrandgeschwindigkeit haben.

Beispiele von Zusammensetzungen nach der Erfindung und ihre Verwendung in der Herstellung von Treibmittelmaterialien werden nachstehend beschrieben.

Bei den folgenden Beispielen werden die geeigneten Komponenten A, B und C (wie oben definiert) durch bekannte Verfahren hergesellt. Diese Komponenten werden dann in der folgenden allgemeinen Weise, die an sich bekannt ist, zu Treibmittelprodukten geformt. Die festen Komponenten, welche die Komponente A und irgendwelche kleineren Additive, z. B. einen Stabilisator und/oder einen Flammenunterdücker enthalten, werden als Pulver in einen Mischer gegeben, dessen Schaufeln zuvor mit einem organischen Lösungsmittel angefeuchtet worden sind. Die die Komponente C enthaltende Viskoseflüssigkeit wird einem Lösungsmittel zugegeben und das Gemisch wird in dem Mischer eingegossen, in welchen dann weiteres Lösungsmittel zugegeben wird. Das Gemisch wird sodann während 30 Minuten miteinander vermengt, wonach weiteres Lösungsmittel zugegeben wird und das Gemisch anschließend während vier Stunden weiter vermischt wird. Während des Mischens läßt man kontinuierlich kaltes Wasser durch den Mischer laufen.

Nach der Verarbeitung in dem Mischer wird das hergestellte Gemisch in einem Ofen bei einer Temperatur von typischerweise 50°C bis 90°C während eines Zeitraums von einigen Stunden getrocknet und anschließend gepreßt oder zu Strängen mit der gewünschten Form und Schichtgröße extrudiert, die dann in geeignete Längen geschnitten werden, wie dem Fachmann ohne weiteres einleuchtet.

Produkte nach der vorliegenden Erfindung mit Zusammensetzungen aus den folgenden Komponenten können in der oben beschriebenen Weise hergestellt werden. In den folgenden Zusammensetzungen bedeutet Nitrozellulose solche mit 12.6 Gewichtsprozent N.

50

55

60

65

45

30

35

40

| | Bestandteil | - Gewichtsproze |
|----------------------------|------------------------|-----------------|
| - | | |
| Zusammensetzung | 7.11.1 | - 20 |
| Komponente A | Zelluloseacetat | - 20 |
| Komponente B | RDX | 71 |
| Komponente C | 2,4-Dinitrotoluen | 8 |
| • | Carbamit | 1 |
| Zusammensetzungen 2 bis 7: | - | |
| Komponente A | Zelluloseacetat | 20 |
| Komponente B | RDX | 71 |
| Komponente C | 2.4-Dinitrotoluen | 4 |
| temponome o | Verbindung X*) | 4 |
| | Carbamit | 1 |
| Zusammensetzung 76 | | |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | 15 |
| Komponente A | Nitrozellulose | 5 |
| 77 B | | 71 |
| Komponente B | RDX | |
| Komponente C1 | | 9 |
| wobei Komponente Ct au | | |
| 2,6-Dinitrotoluen | 10 Gewichtsteile | |
| 2,4-Dinitrotoluen | 45 Gewichtsteile | |
| 2,4,6-Trinitrotoluen | 45 Gewichtsteile | |
| 7 | | |
| Zusammensetzung 77 | 7. 1. 1 | 15 |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | • - |
| | Nitrozellulose | .5 |
| Komponente B | RDX | 71 |
| Komponente C2 | | 9 |
| wobei Komponente C2 au | fweist: | |
| 2.6-Dinitrotoluen | 2 Gewichtsteile | |
| 2.4-Dinitrotoluen | 54 Gewichtsteile | |
| 2.4.6-Trinitrotoluen | 44 Gewichtsteile | |
| 2,4,0-11111111010101011 | Tr Ge Wellistelle | • |
| Zusammensetzung 78 | | |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | 15 |
| | Nitrozellulose | 5 |
| Komponente B | RDX | |
| Komponente C3 | | 9 |
| wobei Komponente C3 au | fweist: | |
| 2.6-Dinitrotoluen | 2 Gewichtsteile | |
| 2.4-Dinitrotoluen | 64 Gewichtsteile | |
| 2.4.6-Trinitrotoluen | 34 Gewichtsteile | |
| ., | Ja Gewienistene | |
| Zusammensetzung 79 | 7-11-1 | 15 |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | -15 |
| | Nitrozellulose | - 5 |
| Komponente B | RDX | 71 |
| Komponente C4 | | 9 |
| wobei Komponente C4 au | fweist: | |
| 2.6-Dinitro-1-Äthylbenze | | |
| 2,4-Dinitro-1-Äthylbenze | | |
| 2,4,6-Trinitro-1-Äthylben: | | |
| - | Cir is committed | |
| Zusammensetzung 80 | Zelluloseacetatbutyrat | 15 |
| Komponente A | Nitrozellulose | 5 |
| | • | 71 |
| Komponente B | RDX | |
| Komponente C5 | | 9 |
| wobei Komponente C5 au | fweist: | |
| 2,6-Dinitro-1-Äthylbenze | | |
| 2,4-Dinitro-1-Äthylbenze | | |
| 2,4,6-Trinitro-1-Äthylben | | • |
| _, ,, | · | |

| | Bestandteil | Gewichtsprozent |
|--|--|-----------------|
| usammensetzung 81 | | |
| Componente A | Zelluloseacetatbutyrat | 15 |
| | Nitrozellulose | 5 |
| Componente B | RDX | 71 |
| Componente C6 | | 9 |
| wobei Komponente C6 aufweist: | | 3 |
| | 2 Gewichtsteile | |
| 2,6-Dinitro-1-Äthylbenzen | 64 Gewichtsteile | |
| 2,4-Dinitro-1-Äthylbenzen | 34 Gewichtsteile | |
| 2,4,6-Trinitro-1-Äthylbenzen | 34 Gewichtstelle | |
| usammensetzung 82 | | |
| Componente A | Zelluloseacetatbutyrat | 15 |
| | Nitrozellulose | 5 |
| Componente B | RDX | 71 |
| Componente C7 | | 9 |
| wobei Komponente C7 aufweist: | | * |
| 1-Isopropyl-2,6-Dinitrobenzen | 10 Gewichtsteile | |
| 1-Isopropyl-2,4-Dinitrobenzen | 45 Gewichtsteile | |
| | 45 Gewichtsteile | |
| 1-Isopropyl-3,4,6-Trinitrobenzen | 43 Gewichtgreite | |
| Zusammensetzung 83 | | |
| Componente A | Zelluloseacetatbutyrat | 15 |
| | Nitrozellulose | 5 |
| Componente B | RDX | 71 |
| Componente C8 | | 9 |
| wobei Komponente C8 aufweist: | | |
| 1-Isopropyl-2,6-Dinitrobenzen | 2 Gewichtsteile | |
| 1-Isopropyl-2,4-Dinitrobenzen | 54 Gewichtsteile | |
| 1-Isopropyl-3,4,6-Trinitrobenzen | 44 Gewichtsteile | |
| | | |
| Zusammensetzung 84 | The state of the s | 1.5 |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | 15 |
| | Nitrozellulose | 5 . |
| Komponente B | RDX | 71 |
| Komponente C9 | | 9 |
| wobei Komponente C9 aufweist: | | |
| 1-Isopropyl-2,6-Dinitrobenzen | 2 Gewichtsteile | |
| 1-Isopropyl-2,4-Dinitrobenzen | 64 Gewichtsteile | |
| 1-Isopropyl-3,4,6-Trinitrobenzen | 34 Gewichtsteile | |
| • • • | | |
| Zusammensetzung 85 | Zelluloseacetatbutyrat | 12 |
| Komponente A | | 8,2 |
| V D | Nitrozellulose | 73,8 |
| Komponente B | RDX | . 5 |
| Komponente C6 | Carbania | . 3 |
| Komponente D | Carbamit | 1 |
| wobei Komponente C6 wie | oben zusammengesetzt ist | |
| Zusammensetzung 86 | | |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | 12 |
| £ | Nitrozellulose | 8,2 |
| Komponente B | RDX | 73,8 |
| Komponente C10 | • | 5 |
| Komponente Cro Komponente D | Carbamit | i |
| | Cut Danin | • |
| wobei Komponente C10 aufweist: | 2 Gewichtsteile | |
| 2.6-Dinitro-1-Äthylbenzen | 48 Gewichtsteile | |
| 2,4-Dinitro-1-Äthylbenzen | | |
| 2,4,6-Trinitro-1-Äthylbenzen | 50 Gewichtsteile | |
| Zusammensetzung 87 | | |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | 8 |
| · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | Nitrozellulose | 10 |
| | • | 72 |
| Komponente R | RDX | . 12 |
| | RDX | - '2 |
| Komponente B Komponente C10 Komponente D | RDX Carbamit | - |

| | Bestandteil - | Gewiehtsprozen |
|--------------------------|--------------------------|----------------|
| Zusammensetzung 88 | | |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | - 16 |
| F | Nitrozellulose | 8 |
| Komponente B | RDX | 77 |
| Komponente C10 | | 8,5 |
| Komponente D | Carbamit | 0,5 |
| wobei Komponente C10 wie | oben zusammengesetzt ist | |
| Zusammensetzung 89 | | |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | 12 |
| • | Nitrozellulose | 8,2 |
| Komponente B | RDX | 73,8 |
| Komponente C | 4,6-Dinitro-o-cresol | 5 |
| Komponente D | Carbamit | 1 |
| Zusammensetzung 90 | | |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | 12 |
| • | Nitrozellulose | 8,2 |
| Komponente B | RDX | 73,8 |
| Komponente C | 2,4-Dinitrotoluen | 5 |
| Komponente D | Carbamit | . 1 |
| Zusammensetzung 91 | | |
| Komponente A | Zelluloseacetatbutyrat | 12 |
| - | Nitrozellulose | 8,2 |
| Komponente B | RDX | 73,8 |
| Komponente C | 2.4-Dinitro-m-xylene | 5 |
| Komponente D | Carbamit | 1 |

Die Zusammensetzungen 1 bis 91 zeigen Energiepegel im ungefähren Bereich von 1100 bis 1300 Joule pro Gramm. Wie oben erwähnt, haben zweibasige Zusammensetzungen im allgemeinen eine niedrigere Zündtemperatur und bei gleichen Energiepegeln geringere Empfindlichkeit.

Beispiele der Eigenschaften einiger der obigen Zusammensetzungen sind in der folgenden Tafel 1 angegeben, wobei

E = die Treibmittelenergie in kJ pro kg,

T = Treibmittelflammentemperatur in °K,

d = Dichte in Gramm pro cm³.

Tafel 1

Eigenschaften von Zusammensetzungsbeispielen

| 45 | Zusammensetzung Nr. | E | т | d |
|----|------------------------|------|--------|-------|
| | 85 | 1178 | 3 088 | 1,689 |
| 50 | 86 | 1182 | 3 143 | 1,689 |
| | 87 | 1216 | 3 241 | 1,691 |
| | 88 | 1279 | 3 453 | 1,706 |
| | 89 | 1170 | 3 092 | 1,686 |
| | 90 | 1174 | 3 123 | 1,671 |
| 55 | 91 | 1168 | 32 054 | 1,671 |

Die Zusammensetzungen 1 bis 91 haben Zündtemperaturen, die um 20°C bis 30°C oder mehr oberhalb derer bekannter zweibasiger und dreibasiger Zusammensetzungen mit gleichem Energiepegel liegen.

Beispielsweise hat eine Zusammensetzung aus

| Nitroglycerin | 32 Gewichtsprozent |
|----------------|--------------------|
| Nitrozellulose | 32 Gewichtsprozent |
| Picrit | 35 Gewichtsprozent |
| Carbamit | 1 Gewichtsprozent |

65

60

einen ähnlichen Energiepegel wie die Zusammensetzung 85, aber ihre Zündtemperatur von 161°C ist beträchtlich niedriger als die Zündtemperatur von 226°C der Zusammensetzung 85.

Patentansprüche

| 1. Energiereiche Zusammensetzung mit den folgenden Komp Komponente A: 5 bis 25 Gewichtsprozent eines polymeren E Komponente B: 65 bis 90 Gewichtsprozent eines hochenerg lizyklischen Nitraminverbindung, und Komponente C: 1 bis 15 Gewichtsprozent eines Plastifiz | Binders, iereichen Füllers mit mindestens einer heteroa- | 5 |
|--|---|----|
| Verbindung aufweist, wobei die Gewichtsprozentanteile der Komponenten A, B ur 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Komponente B 70 bis 90 Gewichtsprozent, und die Komponente C zung ausmacht. | nd C sich zu 100% addieren. ente A 10 bis 25 Gewichtsprozent die Kompo- | 10 |
| 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Ko enthält, die bei einer Temperatur von weniger als 100°C schn 4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die eine oder n tur (20°C) flüssig sind. 5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei jede Nitrove sche nitroaromatische Verbindung ist. | nelzen. nehrere Nitroverbindungen bei Raumtempera- | 15 |
| 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei jede Nitrovoder ein Gemisch davon ist. 7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei die Verbinduder oder als Komponente C aus Di- und Tri-Nitrobenzenen ist bzw. sind, die gegebenenfalls Substituentengruppen in de | ng bzw. die Verbindungen zur Verwendung in oder Alkyl- oder Alkoxybenzenen ausgewählt | 20 |
| Alkoxygruppen enthalten. 8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei jede der gena troderivat eines gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Altuierten Alkylund/oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Ko | koxybenzens mit 1 bis 3 gegebenenfalls substi- ohlenstoffatomen ist. | 25 |
| 9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei jede der gena troderivat eines gegebenenfalls substituierten Toluens, Äthlens, Methyläthylbenzens, Diäthylbenzens oder Mesitylens ist 10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Anspder Komponente C eine oder mehrere Alkyl-substituierte mo Dinitrotoluenen, Dinitroäthylbenzenen und Dinitropropylben | nylbenzens, Propylbenzens, Butylbenzens, Xy- t. prüche, wobei mindestens 50 Gewichtsprozent prozyklische Dinitrobenzene enthalten, die aus | 30 |
| Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ans der Komponente C durch eine oder mehrere nitroaromatisch Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ans Gewichtsprozent Nitrozellulose und 100 bis 40 Gewichtsproz Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansp | prüche, wobei mindestens 50 Gewichtsprozent de Verbindungen gebildet sind. prüche, wobei die Komponente A aus 0 bis 60 dent eines inerten Zelluloseesters besteht prüche, wobei mindestens 75 Gewichtsprozent | 35 |
| der Komponente C durch eine oder mehrere heteroalizyklisch 14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, wobei mindestens eine oder mehrere der folgenden Verbindung gebildet sind: min, Zyklonit oder Hexagen), HMX (Zyklo-1,3,5,7-Tetram: TATND (Tetranitro-Tetraminodecalin). 15. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Anspi | 75 Gewichtsprozent der Komponente B durch : RDX (Zyklo-1,3,5-Trimethylen-2,4,6-Trinitranethylen-2,4,6,8-Tetranitramin, Octogen), oder | 40 |
| Nitrozellulose Zelluloseacetat-Butyrat RDX nitroaromatischen Plastifizierer | 8 bis 10 Gewichtsprozent 6 bis 12 Gewichtsprozent 70 bis 80 Gewichtsprozent 5 bis 10 Gewichtsprozent | 45 |
| Carbamit 16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, wobei der nitroaron | 1 Gewichtsprozent. | 50 |
| | | |

37 44 680 A1 a) einem Gemisch aus Dinitroäthylbenzen und Trinitroäthylbenzen mit: 50 bis 64 Gewichtsprozent Dinitroäthylbenzen 36 bis 50 Gewichtsprozent, Trinitroäthylbenzen 5 b) 2,4-Dinitrotoluen, c) 4,6-Dinitro-o-cresol, d) 2,4-Dinitro-m-xylen. c 17. Geschoßtreibmittelprodukt, das eine Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 10 18. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und im wesentlichen gemäß irgendeinem der hier beschriebenen spezifischen Beispiele. 15 20 25

30

35

40

45

50

60

65